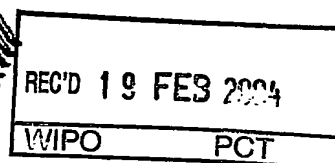


BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PCT/EP 03 / 1 2 7 7 4

Rec'd CT/PTO
EP 03 / 1 2 7 7 4

21 APR 2005



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 53 592.2

Anmeldetag: 15. November 2002

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: 2-Thio-substituierte Triazolopyrimidine, Verfahren
zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Be-
kämpfung von Schadpilzen sowie sie enthaltende
Mittel

IPC: C 07 D, A 01 N

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 03. Juli 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

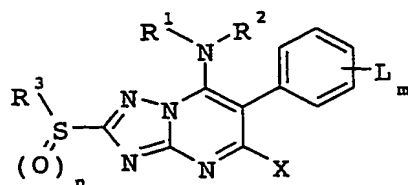
Jerofsky

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Patentansprüche

1. 2-Thio-substituierte Triazolopyrimidine der Formel I



I

in die Substituenten folgende Bedeutung haben:

L unabhängig voneinander Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₂-C₁₀-Alkinyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₂-C₁₀-Halogenalkenyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₂-C₁₀-Alkenyloxy, C₂-C₁₀-Alkinyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy oder -C(=O)-A;

A Wasserstoff, Hydroxy, C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₈-Alkylamino oder Di-(C₁-C₈-Alkyl)amino;

m 0 oder 1, 2, 3, 4 oder 5;

n 0, 1 oder 2;

X Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkoxy;

R¹, R² unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₆-Halogenacycloalkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₄-C₁₀-Alkadienyl, C₂-C₈-Halogenalkenyl, C₃-C₆-Cycloalkenyl, C₂-C₈-Alkinyl, C₂-C₈-Halogenalkinyl oder C₃-C₆-Cycloalkinyl, Phenyl, Naphthyl, oder ein fünf- bis zehngliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S,

R¹ und R² können auch zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring bilden, der durch ein Atom aus der Gruppe O, N und S unterbrochen sein und/oder einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl und Oxy-C₁-C₃-alkylenoxy tragen kann oder in dem ein N- und ein benachbartes C-Atom durch eine C₁-C₄-Alkylenkette verbunden sein können;

wobei R^1 und/oder R^2 durch eine bis vier gleiche oder verschiedene Gruppen R^a substituiert sein kann:

5 R^a Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_1 - C_6 -Alkylcarbonyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Halogenalkoxy, C_1 - C_6 -Alkoxycarbonyl, C_1 - C_6 -Alkylthio, C_1 - C_6 -Alkylamino, Di- C_1 - C_6 -alkylamino, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_2 - C_6 -Alkenyloxy, C_3 - C_6 -Alkinyloxy, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, Phenyl, Naphthyl, fünf- bis zehngliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S,

15 wobei diese aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Gruppen ihrerseits partiell oder vollständig halogeniert sein oder eine bis drei Gruppen R^b tragen können:

20 R^b Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, Mercapto, Amino, Carboxyl, Aminocarbonyl, Aminothiocarbonyl, Alkyl, Haloalkyl, Alkenyl, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Alkylamino, Dialkylamino, Formyl, Alkylcarbonyl, Alkylsulfonyl, Alkylsulfoxyl, Alkoxycarbonyl, Alkylcarbonyloxy, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl, Alkylaminothiocarbonyl, Dialkylaminothiocarbonyl, wobei die Alkylgruppen in diesen Resten 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthalten und die genannten Alkenyl- oder Alkinylgruppen in diesen Resten 2 bis 8 Kohlenstoffatome enthalten;

30 und/oder einen bis drei der folgenden Reste:

35 Cycloalkyl, Cycloalkoxy, Heterocyclyl, Heterocyclyloxy, wobei die cyclischen Systeme 3 bis 10 Ringglieder enthalten; Aryl, Aryloxy, Arylthio, Aryl- C_1 - C_6 -alkoxy, Aryl- C_1 - C_6 -alkyl, Hetaryl, Hetaryloxy, Hetarylthio, wobei die Arylreste vorzugsweise 6 bis 10 Ringglieder, die Hetarylreste 5 oder 6 Ringglieder enthalten, wobei die cyclischen Systeme partiell oder vollständig halogeniert oder durch Alkyl- oder Haloalkylgruppen substituiert sein können;

40

45

3

R³ Wasserstoff, Hydroxy, C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl oder -C(=O)-A.

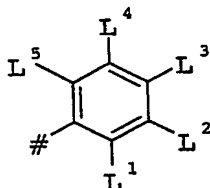
2. Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, in der R¹ und R² folgende Bedeutung haben:

R¹ C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₆-Halogencycloalkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₂-C₈-Halogenalkenyl, C₂-C₈-Alkynyl; und

R² Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl; oder

R¹ und R² können auch zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen gesättigten oder ungesättigten Ring bilden, der einen oder zwei Substituenten aus der Gruppe Halogen, C₁-C₆-Alkyl und C₁-C₆-Halogenalkyl tragen kann;

3. Verbindungen der Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, in der die durch L_n substituierte Phenylgruppe für die Gruppe A

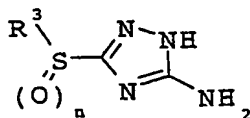


A

steht, worin # die Verknüpfungsstelle mit dem Triazolopyrimidin-Gerüst ist und

L¹ Fluor, Chlor, CH₃ oder CF₃;
L², L⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Fluor;
L³ Wasserstoff, Fluor, Chlor, Cyano, CH₃ oder COOCH₃; und
L⁵ Wasserstoff, Fluor oder CH₃ bedeuten.

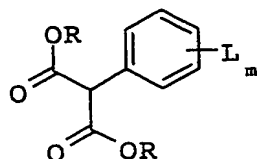
4. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1 in der X für Cyano, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkoxy steht durch Umsetzung von 3-Thio-5-aminotriazolen der Formel II



II

mit Phenylmalonaten der Formel III,

4

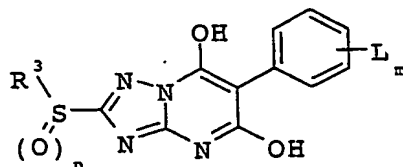


III

5

in der R für C₁-C₆-Alkyl steht, zu Dihydroxytriazolopyrimidinen der Formel IV

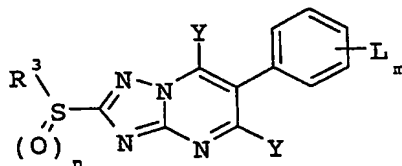
10



IV

15

und Halogenierung zu den Dihalogenverbindungen der Formel V,

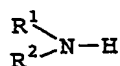


V

20

in der Y für Halogen, insbesondere Chlor oder Brom steht, Umsetzung mit Aminen der Formel VI,

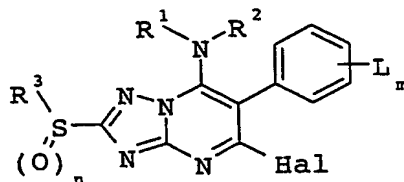
25



VI

in der R¹ und R² die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung haben, zu 5-Halogen-7-aminotriazolopyrimidinen der Formel VII

30



VII

35

in der R¹ und R² die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung haben und Hal für ein Halogenatom steht und Umsetzung mit Verbindungen der Formel VIII,

40



VIII

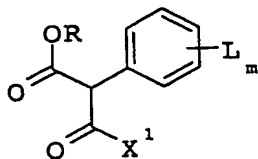
45

die, je nach Bedeutung der einzuführenden Gruppe X', ein anorganisches Cyanid, Alkoxylat oder Halogenalkoxylat darstellt und in der M für ein Ammonium-, Tetraalkylammonium-, Alkalimetall- oder Erdalkalimetallkation steht.

5

5. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, in der X für C₁-C₄-Alkyl steht, durch Umsetzung des Triazols der Formel II gemäß Anspruch 5 mit Dicarboxylverbindungen der Formel IIIa,

5

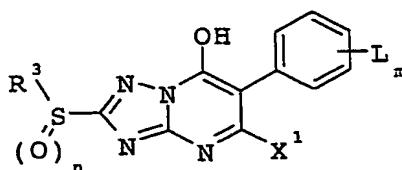


IIIa

10

in der R und X¹ für C₁-C₄-Alkyl stehen zu Hydroxytriazolopyrimidinen der Formel IVa

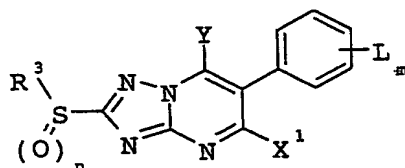
15



IVa

und Halogenierung zu Verbindungen der Formel V,

20



Va

25

in der Y für Halogen, insbesondere Chlor oder Brom steht, Umsetzung mit Aminen der Formel VI gemäß Anspruch 3 zu Triazolopyrimidinen der Formel I, in der X für C₁-C₄-Alkyl steht.

30 6.

Zur Bekämpfung von Schadpilzen geeignetes Mittel, enthaltend einen festen oder flüssigen Trägerstoff und eine Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1.

35

7. Verfahren zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Pilze oder die vor Pilzbefall zu schützenden Materialien, Pflanzen, den Boden oder Saatgüter mit einer wirksamen Menge einer Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 behandelt.

40

45

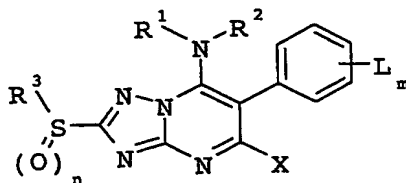
2-Thio-substituierte Triazolopyrimidine, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Bekämpfung von Schadpilzen sowie sie enthaltende Mittel

5

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft 2-thio-substituierte Triazolopyrimidine der Formel I,

10



I

15

in die Substituenten folgende Bedeutung haben:

L unabhängig voneinander Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₂-C₁₀-Alkynyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₂-C₁₀-Halogenalkenyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₂-C₁₀-Alkenyloxy, C₂-C₁₀-Alkynyloxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy oder -C(=O)-A;

20

A Wasserstoff, Hydroxy, C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₈-Alkylamino oder Di-(C₁-C₈-Alkyl)amino;

25

m 0 oder 1, 2, 3, 4 oder 5;

n 0, 1 oder 2;

30

X Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkoxy;

R¹, R² unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₆-Halogencycloalkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₄-C₁₀-Alkadienyl, C₂-C₈-Halogenalkenyl, C₃-C₆-Cycloalkenyl, C₂-C₈-Alkynyl, C₂-C₈-Halogenalkynyl oder C₃-C₆-Cycloalkynyl, Phenyl, Naphthyl, oder ein fünf- bis zehngliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S,

40

R¹ und R² können auch zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring bilden, der durch ein Atom aus der Gruppe O, N und S unterbrochen sein und/oder einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl und

45

2

Oxy-C₁-C₃-alkylenoxy tragen kann oder in dem ein N- und ein benachbartes C-Atom durch eine C₁-C₄-Alkylenkette verbunden sein können;

- 5 wobei R¹ und/oder R² durch eine bis vier gleiche oder verschiedene Gruppen R^a substituiert sein kann:

10 R^a Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkoxycarbonyl, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylamino, Di-C₁-C₆-alkylamino, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkenyloxy, C₃-C₆-Alkinyloxy, C₃-C₆-Cycloalkyl, Phenyl, Naphthyl, fünf- bis zehngliederiger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S,

15 wobei diese aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Gruppen ihrerseits partiell oder vollständig halogeniert sein oder eine bis drei Gruppen R^b tragen können:

20 R^b Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, Mercapto, Amino, Carboxyl, Aminocarbonyl, Aminothiocarbonyl, Alkyl, Haloalkyl, Alkenyl, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Alkylamino, Dialkylamino, Formyl, Alkylcarbonyl, Alkylsulfonyl, Alkylsulfoxyl, Alkoxycarbonyl, Alkylcarbonyloxy, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl, Alkylaminothiocarbonyl, Dialkylaminothiocarbonyl, wobei die Alkylgruppen in diesen Resten 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthalten und die genannten Alkenyl- oder Alkinylgruppen in diesen Resten 2 bis 8 Kohlenstoffatome enthalten;

35 und/oder einen bis drei der folgenden Reste:

40 Cycloalkyl, Cycloalkoxy, Heterocyclyl, Heterocyclyloxy, wobei die cyclischen Systeme 3 bis 10 Ringglieder enthalten; Aryl, Aryloxy, Arylthio, Aryl-C₁-C₆-alkoxy, Aryl-C₁-C₆-alkyl, Hetaryl, Hetaryloxy, Hetarylthio, wobei die Arylreste vorzugsweise 6 bis 10 Ringglieder, die Hetarylreste 5 oder 6 Ringglieder enthalten, wobei die cyclischen Systeme partiell oder vollständig halogeniert oder

45

3

durch Alkyl- oder Haloalkylgruppen substituiert sein können;

- 5 R^3 Wasserstoff, Hydroxy, C_1 - C_8 -Alkyl, C_2 - C_8 -Alkenyl oder
-C(=O)-A.

Außerdem betrifft die Erfindung Verfahren und Zwischenprodukte zur Herstellung dieser Verbindungen, sie enthaltende Mittel sowie ihre Verwendung zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Schadpilzen.
10 zen.

Aus EP-A 71 792 und EP-A 550 113 sind 6-Phenyl-7-amino-triazolopyrimidine bekannt. Die in den genannten Schriften beschriebenen Verbindungen sind zur Bekämpfung von Schadpilzen bekannt.

15

Ihre Wirkung ist jedoch in vielen Fällen nicht zufriedenstellend. Davon ausgehend, liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, Verbindungen mit verbesserter Wirkung und/oder verbreitertem Wirkungsspektrum bereitzustellen.

20

Demgemäß wurden die eingangs definierten Verbindungen gefunden. Desweiteren wurden Verfahren und Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung, sie enthaltende Mittel sowie Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen unter Verwendung der Verbindungen I gefunden.

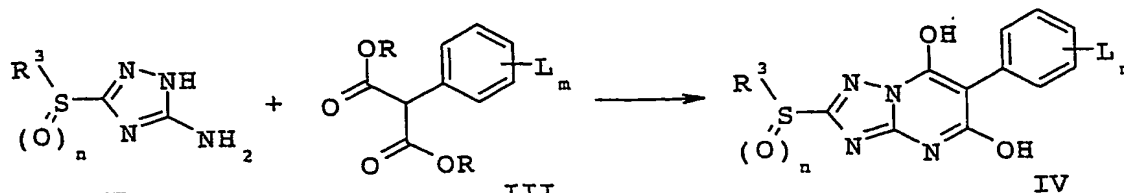
25

Die Verbindungen der Formel I unterscheiden sich von den aus den oben genannten Schriften durch den Substituenten in der 2-Position, der über Schwefel gebunden ist.

- 30 Die Verbindungen der Formel I weisen eine gegenüber den bekannten Verbindungen erhöhte Wirksamkeit gegen Schadpilze auf.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können auf verschiedenen Wegen erhalten werden. Vorteilhaft werden Verbindungen der Formel I, in
35 der X für Cyano, C_1 - C_4 -Alkoxy oder C_1 - C_2 -Halogenalkoxy steht, durch Umsetzung durch 3-Thio-substituierte 5-Aminotriazole der Formel II mit entsprechend substituierten Phenylmalonaten der Formel III, in der R für Alkyl, bevorzugt für C_1 - C_6 -Alkyl, insbesondere für Methyl oder Ethyl steht, dargestellt.

40



45

II

III

IV

Diese Umsetzung erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von 80°C bis 250°C, vorzugsweise 120°C bis 180°C, ohne Solvens oder in einem inerten organischen Lösungsmittel in Gegenwart einer Base [vgl. EP-A 770 615] oder in Gegenwart von Essigsäure unter den
5 aus Adv. Het. Chem. Bd. 57, S. 81ff. (1993) bekannten Bedingungen.

Geeignete Lösungsmittel sind aliphatische Kohlenwasserstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, o-, m- und p-Xylol,
10 halogenierte Kohlenwasserstoffe, Ether, Nitrile, Ketone, Alkohole, sowie N-Methylpyrrolidon, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid und Dimethylacetamid. Besonders bevorzugt wird die Umsetzung ohne Lösungsmittel oder in Chlorbenzol, Xylol, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon durchgeführt. Es können auch Gemische der ge-
15 nannten Lösungsmittel verwendet werden.

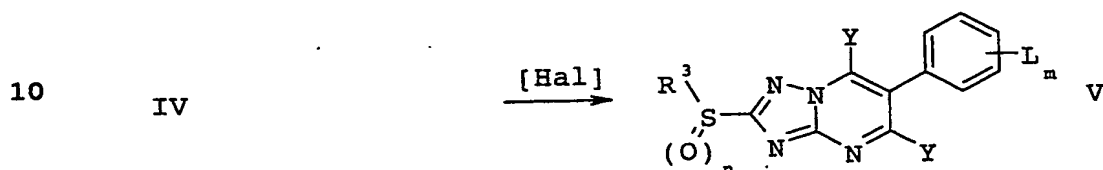
Als Basen kommen allgemein anorganische Verbindungen wie Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydroxide, Alkalimetall- und Erdalkalimetall-
20 alkalimetall- und Erdalkalimetallhydroxide, Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydride, Alkalimetall- und Erdalkalimetallcarbonate sowie Alkalimetallhydrogencarbonate, metallorganische Verbindungen, insbesondere Alkalimetallalkyle, Alkylmagnesiumhalogenide sowie Alkalimetall- und Erdalkalimetallalkoholate und Dimethoxymagnesium,
außerdem organische Basen, z.B. tertiäre Amine wie Trimethylamin,
25 Triethylamin, Tri-isopropylethylamin, Tributylamin und N-Methylpiperidin, N-Methylmorpholin, Pyridin, substituierte Pyridine wie Collidin, Lutidin und 4-Dimethylaminopyridin sowie bicyclische Amine in Betracht. Besonders bevorzugt werden tertiäre Amine wie
Tri-isopropylethylamin, Tributylamin, N-Methylmorpholin oder N-
30 Methylpiperidin. Die Basen werden im allgemeinen in katalytischen Mengen eingesetzt, sie können aber auch äquimolar, im Überschuß oder gegebenenfalls als Lösungsmittel verwendet werden.

Die Edukte werden im allgemeinen in äquimolaren Mengen miteinander
35 umgesetzt. Es kann für die Ausbeute vorteilhaft sein, die Base und das Malonat III in einem Überschuß bezogen auf das Triazol II einzusetzen.

Die Triazole der Formel II sind bekannt, z. T. kommerziell erhältlich oder sind nach literaturbekannten Methoden zugänglich.
40 Phenylmalonate der Formel III werden vorteilhaft aus der Reaktion entsprechend substituierter Brombenzole mit Dialkylmalonaten unter Cu(I)-Katalyse erhalten [vgl. Chemistry Letters, S. 367-370, 1981; EP-A 10 02 788].

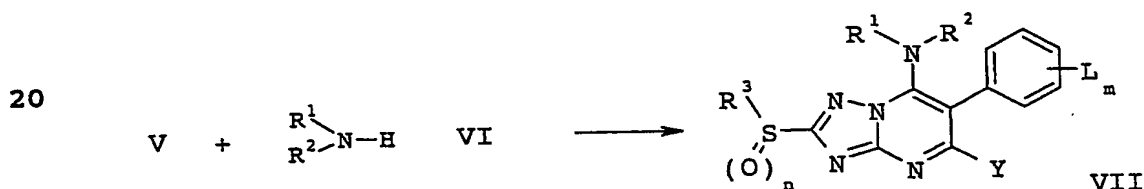
5

Die Dihydroxytriazolopyrimidine der Formel IV, in der Y für Halogen, insbesondere für Cl oder Br steht, werden unter den aus WO 94/20501 bekannten Bedingungen in die Dihalogenpyrimidine der Formel V überführt. Als Halogenierungsmittel wird vorteilhaft ein Chlorierungsmittel oder ein Bromierungsmittel, wie Phosphoroxybromid oder Phosphoroxychlorid, ggf. in Anwesenheit eines Lösungsmittels, eingesetzt.



Diese Umsetzung wird üblicherweise bei 0°C bis 150°C, bevorzugt bei 80°C bis 125°C, durchgeführt [vgl. EP-A 770 615].

Dihalogenpyrimidine der Formel V werden mit Aminen der Formel VI,



in der R¹ und R² wie in Formel I definiert sind, zu Verbindungen der Formel VII, in der die Substituenten wie in Formel I definiert sind und Y für Halogen, insbesondere für Cl oder Br steht, weiter umgesetzt.

Diese Umsetzung wird vorteilhaft bei 0°C bis 70°C, bevorzugt 10°C bis 35°C durchgeführt, vorzugsweise in Anwesenheit eines inerten Lösungsmittels, wie Ether, z. B. Dioxan, Diethylether oder insbesondere Tetrahydrofuran, halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichloromethan und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Toluol [vgl. WO 98/46608].

35

Die Verwendung einer Base, wie tertiäre Amine, beispielsweise Triethylamin oder anorganische Amine, wie Kaliumcarbonat ist bevorzugt; auch überschüssiges Amin der Formel VI kann als Base dienen.

40

Verbindungen der Formel I, in der X Cyano, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkoxy bedeutet, können vorteilhaft aus der Umsetzung von Verbindungen VII mit Verbindungen M-X' (Formel VIII) erhalten werden. Verbindungen VIII stellen je nach der Bedeutung der ein-
 45 zuführenden Gruppe X' ein anorganisches Cyanid, ein Alkoxylat oder ein Halogenalkoxylat dar. Die Umsetzung erfolgt vorteilhaft in Anwesenheit eines inerten Lösungsmittels. Das Kation M in For-

6

mel VIII hat geringe Bedeutung; aus praktischen Gründen sind üblicherweise Ammonium-, Tetraalkylammonium- oder Alkali- oder Erdalkalimetallsalze bevorzugt.

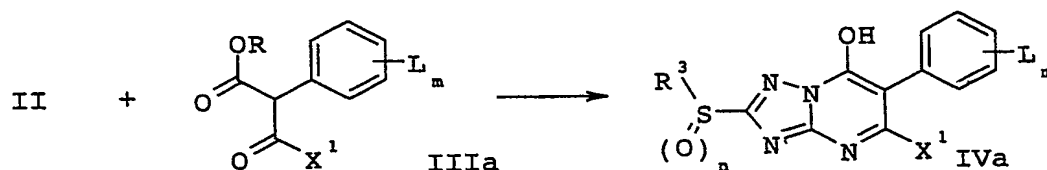


Üblicherweise liegt die Reaktionstemperatur bei 0 bis 120°C, bevorzugt bei 10 bis 40°C [vgl. J. Heterocycl. Chem., Bd.12, 10 S. 861-863 (1975)].

Geeignete Lösungsmittel umfassen Ether, wie Dioxan, Diethylether und, bevorzugt Tetrahydrofuran, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Dichloromethan und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie To-
15 luol.

Verbindungen der Formel I, in denen X für C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl steht, können vorteilhaft durch folgenden Syntheseweg erhalten werden:

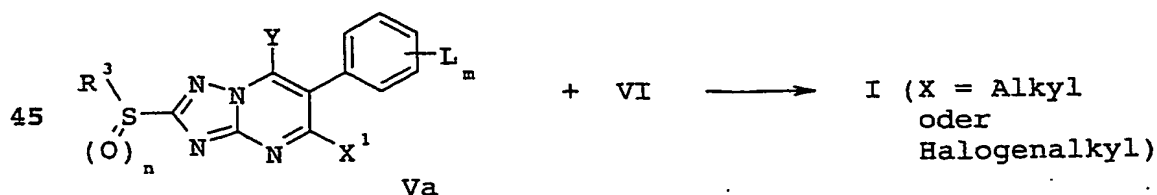
20



25

Ausgehend von den Diketonen IIIa werden die 5-Alkyl-7-hydroxy-6-phenyltriazaolopyrimidine IVa erhalten. Durch Verwendung der leicht zugänglichen 2-Phenylacetessigestern (IIIa mit X¹=CH₃) werden die 5-Methyl-7-hydroxy-6-phenyltriazaolopyrimidine erhalten
30 [vgl. Chem. Pharm. Bull., 9, 801, (1961)]. Die Herstellung der Ausgangsverbindungen IIIa erfolgt vorteilhaft unter den aus EP-A 10 02 788 beschriebenen Bedingungen.

Die so erhaltenen 5-Alkyl-7-hydroxy-6-phenyltriazaolopyrimidine
35 werden mit Halogenierungsmitteln zu den 7-Halogenotriazaolopyrimidinen der Formel Va umgesetzt. Bevorzugt werden Chlorierungs- oder Bromierungsmittel wie Phosphoroxybromid, Phosphoroxychlorid, Thionylchlorid, Thionylbromid oder Sulfurylchlorid eingesetzt. Die Umsetzung kann in Substanz oder in Gegenwart eines Lösungs-
40 mittels durchgeführt werden. Übliche Reaktionstemperaturen betragen von 0 bis 150°C oder vorzugsweise von 80 bis 125°C.

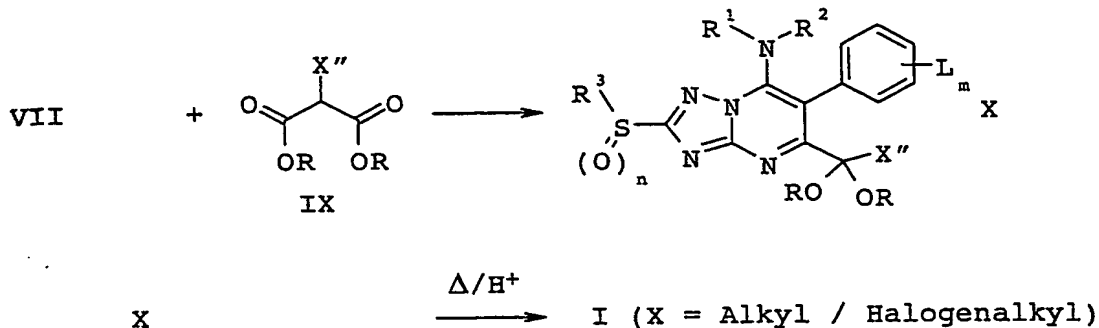


7

Die Umsetzung von Va mit Aminen VI erfolgt unter den weiter oben beschriebenen Bedingungen.

Verbindungen der Formel I in der X C₁-C₄-Alkyl oder Halogenalkyl bedeutet, können alternativ auch aus Verbindungen VII und Malonaten der Formel IX hergestellt werden. In Formel IX bedeuten X" Wasserstoff oder C₁-C₃-Alkyl und R C₁-C₄-Alkyl. Sie werden zu Verbindungen der Formel X umgesetzt und zu Verbindungen I decarboxyliert [vgl. US 5,994,360].

10



15

20

Die Malonate IX sind in der Literatur bekannt [J. Am. Chem. Soc., Bd. 64, 2714 (1942); J. Org. Chem., Bd. 39, 2172 (1974); Helv. Chim. Acta, Bd. 61, 1565 (1978)] oder können gemäß der zitierten Literatur hergestellt werden.

25

Die anschließende Verseifung des Esters X erfolgt unter allgemein üblichen Bedingungen, in Abhängigkeit der verschiedenen Strukturelemente kann die alkalische oder die saure Verseifung der Verbindungen X vorteilhaft sein. Unter den Bedingungen der Esterverseifung kann die Decarboxylierung zu I bereits ganz oder teilweise erfolgen.

30

Die Decarboxylierung erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von 20°C bis 180°C, vorzugsweise 50°C bis 120°C, in einem inerten Lösungsmittel, gegebenenfalls in Gegenwart einer Säure.

35

Geeignete Säuren sind Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure, Essigsäure, p-Toluolsulfonsäure. Geeignete Lösungsmittel sind Wasser, aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Cyclohexan und Petrolether, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, o-, m- und p-Xylol, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform und Chlorbenzol, Ether wie Diethylether, Diisopropylether, tert.-Butylmethylether, Dioxan, Anisol und Tetrahydrofuran, Nitrile wie Acetonitril und Propionitril, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Diethylketon und tert.-Butylmethylketon, Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol und tert.-Butanol, sowie Dimethylsul-

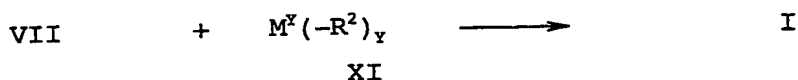
40

45

8

foxid, Dimethylformamid und Dimethylacetamid, besonders bevorzugt wird die Reaktion in Salzsäure oder Essigsäure durchgeführt. Es können auch Gemische der genannten Lösungsmittel verwendet werden.

- 5 Verbindungen der Formel I, in denen X für C₁-C₄-Alkyl steht, können auch durch Kupplung von 5-Halogentriazolopyrimidinen der Formel VII mit metallorganischen Reagenzien der Formel XI erhalten werden. In einer Ausführungsform dieses Verfahrens erfolgt die
- 10 Umsetzung unter Übergangsmetallkatalyse, wie Ni- oder Pd-Katalyse.



15

In Formel XI steht M für ein Metallion der Wertigkeit Y, wie beispielsweise B, Zn oder Sn. Diese Reaktion kann beispielsweise analog folgender Methoden durchgeführt werden: J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 1187 (1994), ebenda 1, 2345 (1996); WO 99/41255;

- 20 Aust. J. Chem., Bd. 43, 733 (1990); J. Org. Chem., Bd. 43, 358 (1978); J. Chem. Soc. Chem. Commun. 866 (1979); Tetrahedron Lett., Bd. 34, 8267 (1993); ebenda, Bd. 33, 413 (1992).

- Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen
- 25 Verfahren geht von Triazolen der Formel II aus, in der der Index n Null bedeutet. Zur Herstellung von Verbindungen I, in denen n 1 oder 2 bedeutet, erfolgt die Oxidation zu den Sulfoxiden, bzw. den Sulfonen vorteilhaft auf der Stufe der Formel I.

- 30 Durch Oxidation der Thiolate (n=0) sind die Sulfoxide (n=1) und Sulfone (n=2) zugänglich. Die Oxidation erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von -40°C bis 60°C, vorzugsweise -40°C bis 40°C, in einem inerten organischen Lösungsmittel [vgl. WO 94/14761; Synth. Commun., Bd. 16, S. 233ff. (1986)]. Als Oxidationsmittel kommen
- 35 beispielsweise anorganische Peroxide, wie Wasserstoffperoxid oder Peroxocarbonsäuren, wie Peressigsäure oder Perbenzoesäuren, insbesondere meta-Chlorperbenzoesäure, in Betracht. Die Edukte werden im allgemeinen in äquimolaren Mengen miteinander umgesetzt. Es kann für die Ausbeute vorteilhaft sein, das Oxidationsmittel
- 40 in einem Überschuß bezogen auf I einzusetzen.

Sofern R¹ oder R² Halogenalkyl oder Halogenalkenylgruppen beinhalten ist für optisch aktive Amine der Formel VI die (S)-Konfiguration bevorzugt.

Die Reaktionsgemische werden in üblicher Weise aufgearbeitet, z.B. durch Mischen mit Wasser, Trennung der Phasen und gegebenenfalls chromatographische Reinigung der Rohprodukte. Die Zwischen- und Endprodukte fallen z.T. in Form farbloser oder schwach bräunlicher, zäher Öle an, die unter vermindertem Druck und bei mäßig erhöhter Temperatur von flüchtigen Anteilen befreit oder gereinigt werden. Sofern die Zwischen- und Endprodukte als Feststoffe erhalten werden, kann die Reinigung auch durch Umkristallisieren oder Digerieren erfolgen.

10

Sofern einzelne Verbindungen I nicht auf den voranstehend beschriebenen Wegen zugänglich sind, können sie durch Derivatisierung anderer Verbindungen I hergestellt werden.

- 15 Sofern bei der Synthese Isomerengemische anfallen, ist im allgemeinen jedoch eine Trennung nicht unbedingt erforderlich, da sich die einzelnen Isomere teilweise während der Aufbereitung für die Anwendung oder bei der Anwendung (z.B. unter Licht-, Säure- oder Baseneinwirkung) ineinander umwandeln können. Entsprechende Umwandlungen können auch nach der Anwendung, beispielsweise bei der Behandlung von Pflanzen in der behandelten Pflanze oder im zu bekämpfenden Schadpilz erfolgen.

- 25 Bei den in den vorstehenden Formeln angegebenen Definitionen der Symbole wurden Sammelbegriffe verwendet, die allgemein repräsentativ für die folgenden Substituenten stehen:

Halogen: Fluor, Chlor, Brom und Jod;

- 30 Alkyl: gesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 4, 6, 8 oder 10 Kohlenstoffatomen, z.B. C₁-C₆-Alkyl wie Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 35 1-Ethylpropyl, Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 40 propyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl und 1-Ethyl-2-methylpropyl;

- Halogenalkyl: geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), wobei in diesen Gruppen teilweise oder vollständig die Wasserstoffatome durch 45 Halogenatome wie vorstehend genannt ersetzt sein können, z.B. C₁-C₂-Halogenalkyl wie Chlormethyl, Brommethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl,

Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl, Chlordifluormethyl, 1-Chlorethyl, 1-Bromethyl, 1-Fluorethyl, 2-Fluorethyl, 2,2-Difluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Chlor-2-fluorethyl, 2-Chlor-2,2-difluorethyl, 2,2-Dichlor-2-fluorethyl, 2,2,2-Trichlorethyl, 5 Pentafluorethyl oder 1,1,1-Trifluorprop-2-yl;

Alkenyl: ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 4, 6, 8 oder 10 Kohlenstoffatomen und einer Doppelbindung in einer beliebigen Position, z.B. C₂-C₆-Alkenyl wie

10 Ethenyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl, 1-Methylethenyl, 1-Butenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-Methyl-1-propenyl, 2-Methyl-1-propenyl, 1-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, 1-Pentenyl, 2-Pentenyl, 3-Pentenyl, 4-Pentenyl, 1-Methyl-1-butenyl, 2-Methyl-1-butenyl, 3-Methyl-1-butenyl, 1-Methyl-2-butenyl, 2-Methyl-2-butenyl,

15 3-Methyl-2-butenyl, 1-Methyl-3-butenyl, 2-Methyl-3-butenyl, 3-Methyl-3-butenyl, 1,1-Dimethyl-2-propenyl, 1,2-Dimethyl-1-propenyl, 1,2-Dimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1propenyl, 1-Ethyl-2-propenyl, 1-Hexenyl, 2-Hexenyl, 3-Hexenyl, 4-Hexenyl, 5-Hexenyl, 1-Methyl-1-pentenyl, 2-Methyl-1-pentenyl, 3-Methyl-1-pentenyl,

20 4-Methyl-1-pentenyl, 1-Methyl-2-pentenyl, 2-Methyl-2-pentenyl, 3-Methyl-2-pentenyl, 4-Methyl-2-pentenyl, 1-Methyl-3-pentenyl, 2-Methyl-3-pentenyl, 3-Methyl-3-pentenyl, 4-Methyl-3-pentenyl, 1-Methyl-4-pentenyl, 2-Methyl-4-pentenyl, 3-Methyl-4-pentenyl, 4-Methyl-4-pentenyl, 1,1-Dimethyl-2-butenyl, 1,1-Dimethyl-3-butenyl,

25 nyl, 1,2-Dimethyl-1-butenyl, 1,2-Dimethyl-2-butenyl, 1,2-Dimethyl-3-butenyl, 1,3-Dimethyl-1-butenyl, 1,3-Dimethyl-2-butenyl, 1,3-Dimethyl-3-butenyl, 2,2-Dimethyl-3-butenyl, 2,3-Dimethyl-1-butenyl, 2,3-Dimethyl-2-butenyl, 2,3-Dimethyl-3-butenyl, 3,3-Dimethyl-1-butenyl, 3,3-Dimethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-1-butenyl,

30 1-Ethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-3-butenyl, 2-Ethyl-1-butenyl, 2-Ethyl-2-butenyl, 2-Ethyl-3-butenyl, 1,1,2-Trimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-methyl-2-propenyl, 1-Ethyl-2-methyl-1propenyl und 1-Ethyl-2-methyl-2-propenyl;

35 **Alkadienyl:** ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 4, 6, 8 oder 10 Kohlenstoffatomen und zwei Doppelbindungen in beliebiger Position;

Halogenalkenyl: ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und einer Doppelbindung in einer beliebigen Position (wie vorstehend genannt), wobei in diesen Gruppen die Wasserstoffatome teilweise oder vollständig gegen Halogenatome wie vorstehend genannt, insbesondere Fluor, Chlor und Brom, ersetzt sein können;

Alkynyl: geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 2 bis 4, 6, 8 oder 10 Kohlenstoffatomen und einer Dreifachbindung in einer beliebigen Position, z.B. C₂-C₆-Alkynyl wie Ethinyl, 1-Propinyl, 2-Propinyl, 1-Butinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, 1-Methyl-2-propinyl, 1-Pentinyl, 2-Pentinyl, 3-Pentinyl, 4-Pentinyl, 1-Methyl-2-butinyl, 1-Methyl-3-butinyl, 2-Methyl-3-butinyl, 3-Methyl-1-butinyl, 1,1-Dimethyl-2-propinyl, 1-Ethyl-2-propinyl, 1-Hexinyl, 2-Hexinyl, 3-Hexinyl, 4-Hexinyl, 5-Hexinyl, 1-Methyl-2-pentinyl, 1-Methyl-3-pentinyl, 1-Methyl-4-pentinyl, 2-Methyl-3-pentinyl, 2-Methyl-4-pentinyl, 3-Methyl-1-pentinyl, 3-Methyl-4-pentinyl, 4-Methyl-1-pentinyl, 4-Methyl-2-pentinyl, 1,1-Dimethyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-3-butinyl, 1,2-Dimethyl-3-butinyl, 2,2-Dimethyl-3-butinyl, 3,3-Dimethyl-1-butinyl, 1-Ethyl-2-butinyl, 1-Ethyl-3-butinyl, 2-Ethyl-3-butinyl und 1-Ethyl-1-methyl-2-propinyl;

Cycloalkyl: mono- oder bicyclische, gesättigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 3 bis 6 oder 8 Kohlenstoffringgliedern, z.B. C₃-C₈-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl;

Oxyalkylenoxy: divalente unverzweigte Ketten aus 1 bis 3 CH₂-Gruppen, wobei beide Valenzen über ein Sauerstoffatom an das Gerüst gebunden ist, z.B. OCH₂O, OCH₂CH₂O und OCH₂CH₂CH₂O;

25

fünf- bis zehngliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S:

- 5- oder 6-gliedriges Heterocyclyl, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome und/oder ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder ein oder zwei Sauerstoff- und/oder Schwefelatome, z.B. 2-Tetrahydrofuran-2-yl, 3-Tetrahydrofuran-2-yl, 2-Tetrahydrothien-2-yl, 3-Tetrahydrothien-2-yl, 2-Pyrrolidin-2-yl, 3-Pyrrolidin-2-yl, 3-Isioxazolidin-2-yl, 4-Isioxazolidin-2-yl, 5-Isioxazolidin-2-yl, 3-Isouthiazolidin-2-yl, 4-Isouthiazolidin-2-yl, 5-Isouthiazolidin-2-yl, 3-Pyrazolidin-2-yl, 4-Pyrazolidin-2-yl, 5-Pyrazolidin-2-yl, 2-Oxazolidin-2-yl, 4-Oxazolidin-2-yl, 5-Oxazolidin-2-yl, 2-Thiazolidin-2-yl, 4-Thiazolidin-2-yl, 5-Thiazolidin-2-yl, 2-Imidazolidin-2-yl, 4-Imidazolidin-2-yl, 1,2,4-Oxadiazolidin-3-yl, 1,2,4-Oxadiazolidin-5-yl, 1,2,4-Thiadiazolidin-3-yl, 1,2,4-Thiadiazolidin-5-yl, 1,3,4-Thiadiazolidin-2-yl, 1,3,4-Triazolidin-2-yl, 2,3-Dihydrofuran-2-yl, 2,3-Dihydrofuran-3-yl, 2,4-Dihydrofuran-2-yl, 2,4-Dihydrofuran-3-yl, 2,3-Dihydrothien-2-yl, 2,3-Dihydrothien-3-yl, 2,4-Dihydrothien-2-yl, 2,4-Dihydrothien-3-yl, 2-Pyrrolin-2-yl, 2-Pyrrolin-3-yl, 3-Pyrrolin-2-yl, 3-Pyrrolin-3-yl, 2-Isioxazolin-3-yl, 3-Isioxazolin-3-yl, 4-Isioxazolin-3-yl, 2-Isioxazolin-4-yl, 3-Isioxazolin-

12

- 4-yl, 4-Isioxazolin-4-yl, 2-Isioxazolin-5-yl, 3-Isioxazolin-5-yl, 4-Isioxazolin-5-yl, 2-Isiothiazolin-3-yl, 3-Isiothiazolin-3-yl, 4-Isiothiazolin-3-yl, 2-Isiothiazolin-4-yl, 3-Isiothiazolin-4-yl, 4-Isiothiazolin-4-yl, 2-Isiothiazolin-5-yl, 3-Isiothiazolin-5-yl, 5 4-Isiothiazolin-5-yl, 2,3-Dihydropyrazol-1-yl, 2,3-Dihydropyrazol-2-yl, 2,3-Dihydropyrazol-3-yl, 2,3-Dihydropyrazol-4-yl, 2,3-Dihydropyrazol-5-yl, 3,4-Dihydropyrazol-1-yl, 3,4-Dihydropyrazol-3-yl, 3,4-Dihydropyrazol-4-yl, 3,4-Dihydropyrazol-5-yl, 4,5-Dihydropyrazol-1-yl, 4,5-Dihydropyrazol-3-yl, 4,5-Dihydro- 10 pyrazol-4-yl, 4,5-Dihydropyrazol-5-yl, 2,3-Dihydrooxazol-2-yl, 2,3-Dihydrooxazol-3-yl, 2,3-Dihydrooxazol-4-yl, 2,3-Dihydrooxazol-5-yl, 3,4-Dihydrooxazol-2-yl, 3,4-Dihydrooxazol-3-yl, 3,4-Dihydrooxazol-4-yl, 3,4-Dihydrooxazol-5-yl, 3,4-Dihydrooxazol-2-yl, 3,4-Dihydrooxazol-3-yl, 3,4-Dihydrooxazol-4-yl, 15 2-Piperidiny1, 3-Piperidiny1, 4-Piperidiny1, 1,3-Dioxan-5-yl, 2-Tetrahydropyrany1, 4-Tetrahydropyrany1, 2-Tetrahydrothienyl, 3-Hexahydropyridaziny1, 4-Hexahydropyridaziny1, 2-Hexahydropyrimidiny1, 4-Hexahydropyrimidiny1, 5-Hexahydropyrimidiny1, 2-Piperaziny1, 1,3,5-Hexahydro-triazin-2-yl und 1,2,4-Hexahydro- 20 drotriazin-3-yl;
- 5-gliedriges Heteroaryl, enthaltend ein bis vier Stickstoffatome oder ein bis drei Stickstoffatome und ein Schwefel- oder Sauerstoffatom: 5-Ring Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen ein bis vier Stickstoffatome oder ein bis drei 25 Stickstoffatome und ein Schwefel- oder Sauerstoffatom als Ringglieder enthalten können, z.B. 2-Fury1, 3-Fury1, 2-Thienyl, 3-Thienyl, 2-Pyrroly1, 3-Pyrroly1, 3-Isioxazolyl, 4-Isioxazolyl, 5-Isioxazolyl, 3-Isiothiazolyl, 4-Isiothiazolyl, 5-Isiothiazolyl, 3-Pyrazolyl, 4-Pyrazolyl, 5-Pyrazolyl, 2-Oxazolyl, 4-Oxazolyl, 30 5-Oxazolyl, 2-Thiazolyl, 4-Thiazolyl, 5-Thiazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 1,2,4-Oxadiazol-3-yl, 1,2,4-Oxadiazol-5-yl, 1,2,4-Thiadiazol-3-yl, 1,2,4-Thiadiazol-5-yl, 1,2,4-Triazol-3-yl, 1,3,4-Oxadiazol-2-yl, 1,3,4-Thiadiazol-2-yl und 1,3,4-Triazol-2-yl;
- 35 - 6-gliedriges Heteroaryl, enthaltend ein bis drei bzw. ein bis vier Stickstoffatome: 6-Ring Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen ein bis drei bzw. ein bis vier Stickstoffatome als Ringglieder enthalten können, z.B. 2-Pyridiny1, 3-Pyridiny1, 4-Pyridiny1, 3-Pyridaziny1, 4-Pyridaziny1, 2-Pyrimidiny1, 4-Pyrimidiny1, 5-Pyrimidiny1, 2-Pyraziny1, 1,3,5-Triazin-2-yl und 1,2,4-Triazin-3-yl; 40

Alkylen: divalente unverzweigte Ketten aus 3 bis 5 CH₂-Gruppen, z.B. CH₂, CH₂CH₂, CH₂CH₂CH₂, CH₂CH₂CH₂CH₂ und CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂;

Oxyalkylen: divalente unverzweigte Ketten aus 2 bis 4 CH₂-Gruppen, wobei eine Valenz über ein Sauerstoffatom an das Gerüst gebunden ist, z.B. OCH₂CH₂, OCH₂CH₂CH₂ und OCH₂CH₂CH₂CH₂;

5 Oxyalkylenoxy: divalente unverzweigte Ketten aus 1 bis 3 CH₂-Gruppen, wobei beide Valenzen über ein Sauerstoffatom an das Gerüst gebunden ist, z.B. OCH₂O, OCH₂CH₂O und OCH₂CH₂CH₂O.

In dem Umfang der vorliegenden Erfindung sind die (R)- und

10 (S)-Isomere und die Razemate von Verbindungen der Formel I eingeschlossen, die chirale Zentren aufweisen.

Die besonders bevorzugten Ausführungsformen der Zwischenprodukte in Bezug auf die Variablen entsprechen denen der Reste L_n, R¹, R²

15 und X der Formel I.

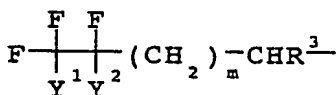
Im Hinblick auf ihre bestimmungsgemäße Verwendung der Triazolopyrimidine der Formel I sind die folgenden Bedeutungen der Substituenten, und zwar jeweils für sich allein oder in Kombination,

20 besonders bevorzugt:

Verbindungen I werden bevorzugt, in denen R¹ für C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₈-Halogenalkyl steht.

25 Gleichermäßen bevorzugt sind Verbindungen I, in denen R¹ für einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten oder aromatischen Heterocyclus enthaltend ein oder zwei Heteroatome aus der Gruppe N, O und S steht.

30 Verbindungen I sind besonders bevorzugt, in denen R¹ für eine Gruppe B steht



B

35 worin

Y¹ Wasserstoff, Fluor oder C₁-C₆-Fluoroalkyl,
Y² Wasserstoff oder Fluor, oder
Y¹ und Y² bilden gemeinsam eine Doppelbindung;

40 m is 0 oder 1; und

R³ Wasserstoff oder Methyl bedeuten.

Außerdem werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R¹ für C₃-C₆-Cycloalkyl steht, welches durch C₁-C₄-Alkyl substituiert

45 sein kann.

Insbesondere werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R² Wasserstoff bedeutet.

Gleichermaßen bevorzugt sind Verbindungen I, in denen R² für Methyl oder Ethyl steht.

Sofern R¹ und/oder R² Halogenalkyl oder Halogenalkenylgruppen mit Chiralitätszentrum beinhalten, sind die (S)-Isomere bevorzugt.

- 10 Weiterhin werden Verbindungen I besonders bevorzugt, in denen R¹ und R² zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring bilden, der durch ein Atom aus der Gruppe O, N und S unterbrochen sein und/oder einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Halogen, C₁-C₆-Alkyl,
- 15 C₁-C₆-Halogenalkyl und Oxy-C₁-C₃-alkylenoxy tragen kann oder in dem ein N- und ein benachbartes C-Atom durch eine C₁-C₄-Alkylenkette verbunden sein können.

- Besonders bevorzugt sind Verbindungen I, in denen R¹ und R² zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring bilden, der ggf. eine Doppelbindung aufweisen kann und wie voranstehend beschrieben substituiert sein kann.
- 20

- 25 Insbesondere werden Verbindungen I besonders bevorzugt, in denen R¹ und R² zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Piperidinytring bilden, der ggf. durch eine bis drei Gruppen Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl, insbesondere durch 4-Methyl substituiert ist.

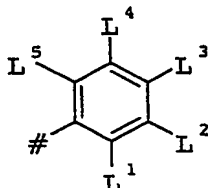
- 30 Weiterhin besonders bevorzugt sind Verbindungen I, in denen R¹ und R² zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Pyrrolidinring bilden, der ggf. durch eine oder zwei Gruppen Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl, insbesondere
- 35 durch 2-Methyl substituiert ist.

- Bevorzugt werden Verbindungen I, in denen mindestens eine Gruppe L orthoständig zu der Verknüpfungsstelle mit dem Triazolopyrimidin-Gerüst steht; insbesondere solche, in denen m den Wert 1, 2 oder 3 aufweist.
- 40

- Verbindungen I werden bevorzugt, in denen L_m Halogen, Methyl, Ethyl, C₁-Halogenalkyl, Methoxy oder -C(=O)-A, worin A Wasserstoff, Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₂-Alkylamino oder Di-(C₁-C₂-Alkyl)amino bedeutet.
- 45

Außerdem werden Verbindungen I besonders bevorzugt, in denen die durch L_m substituierte Phenylgruppe für die Gruppe A

5



A

steht, worin # die Verknüpfungsstelle mit dem Triazolopyrimidin-

10 Gerüst ist und

L^1 Fluor, Chlor, CH_3 oder CF_3 ;

L^2, L^4 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Fluor;

L^3 Wasserstoff, Fluor, Chlor, Cyano, CH_3 oder $COOCH_3$; und

L^5 Wasserstoff, Fluor oder CH_3 bedeuten.

15 Verbindungen I werden besonders bevorzugt, in denen X C_1 - C_4 -Alkyl, insbesondere Methyl bedeutet.

Weiterhin sind Verbindungen I bevorzugt, in denen n Null und R^3 Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, insbesondere Wasserstoff oder Me-

20 thyl, besonders bevorzugt Wasserstoff bedeutet.

Insbesondere sind im Hinblick auf ihre Verwendung die in den folgenden Tabellen zusammengestellten Verbindungen I bevorzugt. Die in den Tabellen für einen Substituenten genannten Gruppen stellen
25 außerdem für sich betrachtet, unabhängig von der Kombination, in der sie genannt sind, eine besonders bevorzugte Ausgestaltung des betreffenden Substituenten dar.

Tabelle 1

30 Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2-Fluor-6-chlor, n 0, R^3 Methyl bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 2

35 Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2,6-Difluor, n 0, R^3 Methyl bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 3

40 Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2,6-Dichlor, n 0, R^3 Methyl bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 4

45 Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2-Fluor-6-methyl,

n 0, R³ Methyl bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 5

5 Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2,4,6-Trifluor, n 0, R³ Methyl bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 6

10 Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2,6-Difluor-4-methoxy, n 0, R³ Methyl bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 7

15 Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m Pentafluor, n 0, R³ Methyl bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 8

20 Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2-Methyl-4-fluor, n 0, R³ Methyl bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 9

25 Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2-Trifluormethyl, n 0, R³ Methyl bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 10

30 Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2-Methoxy-6-fluor, n 0, R³ Methyl bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

35 Tabelle 11

Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2-Chlor, n 0, R³ Methyl bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

40 Tabelle 12

Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2-Fluor, n 0, R³ Methyl bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

45 Tabelle 13

Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2,4-Difluor, n 0,

R³ Methyl bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 14

5 Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2-Fluor-4-chlor, n 0, R³ Methyl bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 15

10 Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2-Chlor-4-fluor, n 0, R³ Methyl bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 16

15 Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2,3-Difluor, n 0, R³ Methyl bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 17

20 Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2,5-Difluor, n 0, R³ Methyl bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 18

25 Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2,3,4-Trifluor, n 0, R³ Methyl bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 19

30 Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2-Methyl, n 0, R³ Methyl bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 20

35 Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2,4-Dimethyl, n 0, R³ Methyl bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 21

40 Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2-Methyl-4-chlor, n 0, R³ Methyl bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 22

45 Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2-Fluor-4-methyl,

n 0, R³ Methyl bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 23

5 Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2,6-Dimethyl, n 0, R³ Methyl bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 24

10 Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2,4,6-Trimethyl, n 0, R³ Methyl bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 25

15 Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2,6-Di-fluor-4-cyano, n 0, R³ Methyl bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

20 Tabelle 26

Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2,6-Di-fluor-4-methyl, n 0, R³ Methyl bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

25

Tabelle 27

Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2,6-Difluor-4-methoxycarbonyl, n 0, R³ Methyl bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

30 spricht

Tabelle 28

Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2-Trifluormethyl-4-fluor, n 0, R³ Methyl bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 29

Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2-Trifluormethyl-5-fluor, n 0, R³ Methyl bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 30

45 Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2-Trifluormethyl-5-chlor, n 0, R³ Methyl bedeuten und die Kombination von R¹

und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 31

- 5 Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2-Fluor-6-chlor, n 1, R^3 Methyl bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 32

- 10 Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2,6-Difluor, n 1, R^3 Methyl bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 33

- 15 Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2,6-Dichlor, n 1, R^3 Methyl bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 34

- 20 Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2-Fluor-6-methyl, n 1, R^3 Methyl bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 35

- 25 Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2,4,6-Trifluor, n 1, R^3 Methyl bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 36

- 30 Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2,6-Difluor-4-methoxy, n 1, R^3 Methyl bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 37

- 35 Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m Pentafluor, n 1, R^3 Methyl bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 38

- 40 Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2-Methyl-4-fluor, n 1, R^3 Methyl bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 39

- 45 Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2-Trifluormethyl,

20

n 1, R³ Methyl bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 40

5 Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2-Methoxy-6-fluor, n 1, R³ Methyl bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

10 Tabelle 41

Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2-Chlor, n 1, R³ Methyl bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

15 Tabelle 42

Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2-Fluor, n 1, R³ Methyl bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

20 Tabelle 43

Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2,4-Difluor, n 1, R³ Methyl bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

25 Tabelle 44

Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2-Fluor-4-chlor, n 1, R³ Methyl bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

30 Tabelle 45

Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2-Chlor-4-fluor, n 1, R³ Methyl bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

35 Tabelle 46

Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2,3-Difluor, n 1, R³ Methyl bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

40 Tabelle 47

Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2,5-Difluor, n 1, R³ Methyl bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

45 Tabelle 48

Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2,3,4-Trifluor, n

1, R³ Methyl bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 49

- 5 Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2-Methyl, n 1, R³ Methyl bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 50

- 10 Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2,4-Dimethyl, n 1, R³ Methyl bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 51

- 15 Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2-Methyl-4-chlor, n 1, R³ Methyl bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 52

- 20 Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2-Fluor-4-methyl, n 1, R³ Methyl bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 53

- 25 Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2,6-Dimethyl, n 1, R³ Methyl bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 54

- 30 Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2,4,6-Trimethyl, n 1, R³ Methyl bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 55

- 35 Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2,6-Difluor-4-cyano, n 1, R³ Methyl bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

40 Tabelle 56

Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2,6-Difluor-4-methyl, n 1, R³ Methyl bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

45

Tabelle 57

Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2,6-Difluor-4-me-

thoxycarbonyl, n 1, R³ Methyl bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

5 Tabelle 58

Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2-Trifluormethyl-4-fluor, n 1, R³ Methyl bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

10

Tabelle 59

Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2-Trifluormethyl-5-fluor, n 1, R³ Methyl bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A ent-

15 spricht

Tabelle 60

Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2-Trifluormethyl-5-chlor, n 1, R³ Methyl bedeuten und die Kombination von R¹

20 und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 61

Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2-Fluor-6-chlor,

25 n 2, R³ Methyl bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 62

Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2,6-Difluor, n 2,

30 R³ Methyl bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 63

Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2,6-Dichlor, n 2,

35 R³ Methyl bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 64

Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2-Fluor-6-methyl,

40 n 2, R³ Methyl bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 65

Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2,4,6-Trifluor, n

45 2, R³ Methyl bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 66

Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2,6-Difluor-4-methoxy, n 2, R^3 Methyl bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

5

Tabelle 67

Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m Pentafluor, n 2, R^3 Methyl bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

10

Tabelle 68

Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2-Methyl-4-fluor, n 2, R^3 Methyl bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

15

Tabelle 69

Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2-Trifluormethyl, n 2, R^3 Methyl bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

20

Tabelle 70

Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2-Methoxy-6-fluor, n 2, R^3 Methyl bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

25

Tabelle 71

Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2-Chlor, n 2, R^3 Methyl bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

30

Tabelle 72

Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2-Fluor, n 2, R^3 Methyl bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

35

Tabelle 73

Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2,4-Difluor, n 2, R^3 Methyl bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

40

Tabelle 74

Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2-Fluor-4-chlor, n 2, R^3 Methyl bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

45

Tabelle 75

Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2-Chlor-4-fluor, n 2, R^3 Methyl bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

5

Tabelle 76

Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2,3-Difluor, n 2, R^3 Methyl bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

10

Tabelle 77

Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2,5-Difluor, n 2, R^3 Methyl bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

15

Tabelle 78

Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2,3,4-Trifluor, n 2, R^3 Methyl bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

20

Tabelle 79

Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2-Methyl, n 2, R^3 Methyl bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

25

Tabelle 80

Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2,4-Dimethyl, n 2, R^3 Methyl bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

30

Tabelle 81

Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2-Methyl-4-chlor, n 2, R^3 Methyl bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

35

Tabelle 82

Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2-Fluor-4-methyl, n 2, R^3 Methyl bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

40

Tabelle 83

Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2,6-Dimethyl, n 2, R^3 Methyl bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

45

Tabelle 84

Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2,4,6-Trimethyl,

n 2, R³ Methyl bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 85

5 Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2,6-Di-fluor-4-cyano, n 2, R³ Methyl bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

10 Tabelle 86

Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2,6-Di-fluor-4-methyl, n 2, R³ Methyl bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

15

Tabelle 87

Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2,6-Difluor-4-methoxycarbonyl, n 2, R³ Methyl bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

20

Tabelle 88

Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2-Trifluormethyl-4-fluor, n 2, R³ Methyl bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 89

Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2-Trifluormethyl-5-fluor, n 2, R³ Methyl bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 90

35 Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2-Trifluormethyl-5-chlor, n 2, R³ Methyl bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

40 Tabelle 91

Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2-Fluor-6-chlor, n 0, R³ Wasserstoff bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

45 Tabelle 92

Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2,6-Difluor, n 0,

R³ Wasserstoff bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 93

- 5 Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2,6-Dichlor, n 0, R³ Wasserstoff bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 94

- 10 Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2-Fluor-6-methyl, n 0, R³ Wasserstoff bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 95

- 15 Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2,4,6-Trifluor, n 0, R³ Wasserstoff bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 96

- 20 Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2,6-Difluor-4-methoxy, n 0, R³ Wasserstoff bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

25 Tabelle 97

Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m Pentafluor, n 0, R³ Wasserstoff bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

30 Tabelle 98

Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2-Methyl-4-fluor, n 0, R³ Wasserstoff bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

35 Tabelle 99

Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2-Trifluormethyl, n 0, R³ Wasserstoff bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

40 Tabelle 100

Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2-Methoxy-6-fluor, n 0, R³ Wasserstoff bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

45

Tabelle 101

Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2-Chlor, n 0, R³

Wasserstoff bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 102

- 5 Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2-Fluor, n 0, R^3 Wasserstoff bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 103

- 10 Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2,4-Difluor, n 0, R^3 Wasserstoff bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 104

- 15 Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2-Fluor-4-chlor, n 0, R^3 Wasserstoff bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 105

- 20 Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2-Chlor-4-fluor, n 0, R^3 Wasserstoff bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 106

- 25 Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2,3-Difluor, n 0, R^3 Wasserstoff bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 107

- 30 Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2,5-Difluor, n 0, R^3 Wasserstoff bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 108

- 35 Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2,3,4-Trifluor, n 0, R^3 Wasserstoff bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 109

- 40 Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2-Methyl, n 0, R^3 Wasserstoff bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 110

- 45 Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2,4-Dimethyl, n

0, R³ Wasserstoff bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 111

5 Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2-Methyl-4-chlor, n 0, R³ Wasserstoff bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 112

10 Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2-Fluor-4-methyl, n 0, R³ Wasserstoff bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 113

15 Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2,6-Dimethyl, n 0, R³ Wasserstoff bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 114

20 Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2,4,6-Trimethyl, n 0, R³ Wasserstoff bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 115

25 Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2,6-Difluor-4-cyano, n 0, R³ Wasserstoff bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

30 Tabelle 116

Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2,6-Difluor-4-methoxycarbonyl, n 0, R³ Wasserstoff bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

35

Tabelle 117

Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2,6-Difluor-4-methyl, n 0, R³ Wasserstoff bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 118

Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2-Trifluormethyl-4-fluor, n 0, R³ Wasserstoff bedeuten und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 119

Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2-Trifluormethyl-5-fluor, n 0, R^3 Wasserstoff bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 120

Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, L_m 2-Trifluormethyl-5-chlor, n 0, R^3 Wasserstoff bedeuten und die Kombination von R^1 und R^2 für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle A

No.	R^1	R^2
A-1	H	H
A-2	CH_2CH_3	H
A-3	CH_2CH_3	CH_3
A-4	CH_2CH_3	CH_2CH_3
A-5	CH_2CF_3	H
A-6	CH_2CF_3	CH_3
A-7	CH_2CF_3	CH_2CH_3
A-8	CH_2CCl_3	H
A-9	CH_2CCl_3	CH_3
A-10	CH_2CCl_3	CH_2CH_3
A-11	$CH_2CH_2CH_3$	H
A-12	$CH_2CH_2CH_3$	CH_3
A-13	$CH_2CH_2CH_3$	CH_2CH_3
A-14	$CH_2CH_2CH_3$	$CH_2CH_2CH_3$
A-15	$CH(CH_3)_2$	H
A-16	$CH(CH_3)_2$	CH_3
A-17	$CH(CH_3)_2$	CH_2CH_3
A-18	$(\pm) CH(CH_3)-CF_3$	H
A-19	$(\pm) CH(CH_3)-CF_3$	CH_3
A-20	$(\pm) CH(CH_3)-CF_3$	CH_2CH_3
A-21	$(S) CH(CH_3)-CF_3$	H
A-22	$(S) CH(CH_3)-CF_3$	CH_3
A-23	$(S) CH(CH_3)-CF_3$	CH_2CH_3
A-24	$(R) CH(CH_3)-CF_3$	H
A-25	$(R) CH(CH_3)-CF_3$	CH_3
A-26	$(R) CH(CH_3)-CF_3$	CH_2CH_3
A-27	$(\pm) CH(CH_3)-CCl_3$	H
A-28	$(\pm) CH(CH_3)-CCl_3$	CH_3

No.	R ¹	R ²
A-29	(±) CH(CH ₃)-CCl ₃	CH ₂ CH ₃
A-30	(S) CH(CH ₃)-CCl ₃	H
5 A-31	(S) CH(CH ₃)-CCl ₃	CH ₃
A-32	(S) CH(CH ₃)-CCl ₃	CH ₂ CH ₃
A-33	(R) CH(CH ₃)-CCl ₃	H
A-34	(R) CH(CH ₃)-CCl ₃	CH ₃
10 A-35	(R) CH(CH ₃)-CCl ₃	CH ₂ CH ₃
A-36	CH ₂ CF ₂ CF ₃	H
A-37	CH ₂ CF ₂ CF ₃	CH ₃
A-38	CH ₂ CF ₂ CF ₃	CH ₂ CH ₃
A-39	CH ₂ (CF ₂) ₂ CF ₃	H
15 A-40	CH ₂ (CF ₂) ₂ CF ₃	CH ₃
A-41	CH ₂ (CF ₂) ₂ CF ₃	CH ₂ CH ₃
A-42	CH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	H
A-43	CH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	CH ₃
20 A-44	CH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	CH ₂ CH ₃
A-45	CH ₂ CH=CH ₂	H
A-46	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₃
A-47	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₂ CH ₃
25 A-48	CH(CH ₃)CH=CH ₂	H
A-49	CH(CH ₃)CH=CH ₂	CH ₃
A-50	CH(CH ₃)CH=CH ₂	CH ₂ CH ₃
A-51	CH(CH ₃)C(CH ₃)=CH ₂	H
A-52	CH(CH ₃)C(CH ₃)=CH ₂	CH ₃
30 A-53	CH(CH ₃)C(CH ₃)=CH ₂	CH ₂ CH ₃
A-54	Cyclopentyl	H
A-55	Cyclopentyl	CH ₃
A-56	Cyclopentyl	CH ₂ CH ₃
35 A-57	Cyclohexyl	H
A-58	Cyclohexyl	CH ₃
A-59	Cyclohexyl	CH ₂ CH ₃
A-60	-(CH ₂) ₂ CH=CHCH ₂ -	
40 A-61	-(CH ₂) ₂ C(CH ₃)=CHCH ₂ -	
A-62	-(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -	
A-63	-(CH ₂) ₂ CHF(CH ₂) ₂ -	
A-64	-(CH ₂) ₃ CHFCH ₂ -	
45 A-65	-(CH ₂) ₂ CH(CF ₃)(CH ₂) ₂ -	
A-66	-(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ -	
A-67	-(CH ₂) ₅ -	

31

No.	R ¹	R ²
A-68	-(CH ₂) ₄ -	
A-69	-CH ₂ CH=CHCH ₂ -	
A-70	-CH(CH ₃)(CH ₂) ₃ -	
A-71	-CH ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -	

Die Verbindungen I eignen sich als Fungizide. Sie zeichnen sich durch eine hervorragende Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der Ascomyceten, Deuteromyceten, Phycomyceten und Basidiomyceten, aus. Sie sind zum Teil systemisch wirksam und können im Pflanzenschutz als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Reis, Mais, Gras, Bananen, Baumwolle, Soja, Kaffee, Zuckerrohr, Wein, Obst- und Zierpflanzen und Gemüsepflanzen wie Gurken, Bohnen, Tomaten, Kartoffeln und Kürbisgewächsen, sowie an den Samen dieser Pflanzen.

Speziell eignen sie sich zur Bekämpfung folgender Pflanzenkrankheiten:

- *Alternaria*-Arten an Gemüse und Obst,
- *Botrytis cinerea* (Grauschimmel) an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen und Reben,
- *Cercospora arachidicola* an Erdnüssen,
- *Erysiphe cichoracearum* und *Sphaerotheca fuliginea* an Kürbisgewächsen,
- *Blumeria graminis* (echter Mehltau) an Getreide,
- *Fusarium*- und *Verticillium*-Arten an verschiedenen Pflanzen,
- *Helminthosporium*-Arten an Getreide,
- *Mycosphaerella*-Arten an Bananen und Erdnüssen,
- *Phytophthora infestans* an Kartoffeln und Tomaten,
- *Plasmopara viticola* an Reben,
- *Podosphaera leucotricha* an Äpfeln,
- *Pseudocercospora herpotrichoides* an Weizen und Gerste,
- *Pseudoperonospora*-Arten an Hopfen und Gurken,
- *Puccinia*-Arten an Getreide,
- *Pyricularia oryzae* an Reis,
- *Rhizoctonia*-Arten an Baumwolle, Reis und Rasen,
- *Septoria nodorum* an Weizen,
- *Uncinula necator* an Reben,
- *Ustilago*-Arten an Getreide und Zuckerrohr, sowie
- *Venturia*-Arten (Schorf) an Äpfeln und Birnen.

Die Verbindungen I eignen sich außerdem zur Bekämpfung von Schädlingen wie *Paecilomyces variotii* im Materialschutz (z.B. Holz, Papier, Dispersionen für den Anstrich, Fasern bzw. Gewebe) und im Vorratsschutz.

5

Die Verbindungen I werden angewendet, indem man die Pilze oder die vor Pilzbefall zu schützenden Pflanzen, Saatgüter, Materialien oder den Erdboden mit einer fungizid wirksamen Menge der Wirkstoffe behandelt. Die Anwendung kann sowohl vor als auch nach der

10 Infektion der Materialien, Pflanzen oder Samen durch die Pilze erfolgen.

Die fungiziden Mittel enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 Gew.-% Wirkstoff.

15

Die Aufwandmengen liegen bei der Anwendung im Pflanzenschutz je nach Art des gewünschten Effektes zwischen 0,01 und 2,0 kg Wirkstoff pro ha.

20 Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen von 0,001 bis 0,1 g, vorzugsweise 0,01 bis 0,05 g je Kilogramm Saatgut benötigt.

Bei der Anwendung im Material- bzw. Vorratsschutz richtet sich

25 die Aufwandmenge an Wirkstoff nach der Art des Einsatzgebietes und des gewünschten Effektes. Übliche Aufwandmengen sind im Materialschutz beispielsweise 0,001 g bis 2 kg, vorzugsweise 0,005 g bis 1 kg Wirkstoff pro Kubikmeter behandelten Materials.

30 Die Verbindungen I können in die üblichen Formulierungen überführt werden, z.B. Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Stäube, Pulver, Pasten und Granulate. Die Anwendungsform richtet sich nach dem jeweiligen Verwendungszweck; sie soll in jedem Fall eine feine und gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen Ver-

35 bindung gewährleisten.

Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gewünschtenfalls unter Verwendung von Emulgier-

40 mitteln und Dispergiermitteln, wobei im Falle von Wasser als Verdünnungsmittel auch andere organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden können. Als Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Betracht: Lösungsmittel wie Aromaten (z.B. Xylol), chlorierte Aromaten (z.B. Chlorbenzole), Paraffine (z.B. Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol), Ketone (z.B. Cyclohexanon), Amine (z.B. Ethanolamin, Dimethylformamid) und Wasser; Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline,

45

Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate); Emulgiermittel wie nicht-ionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel wie Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Als oberflächenaktive Stoffe kommen Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von Ligninsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure, Phenolsulfonsäure, Dibutyl-naphthalinsulfonsäure, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Fettalkoholsulfate und Fettsäuren sowie deren Alkali- und Erdalkalisalze, Salze von sulfatiertem Fettalkoholglykoether, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäure mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Alkylphenolpolyglykoether, Tributylphenylpolyglykoether, Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether, ethoxyliertes Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykoetheracetal, Sorbitester, Ligninsulfitablaugen und Methylcellulose in Betracht.

Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen kommen Mineralölfraktionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Benzol, Toluol, Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Chlorbenzol, Isophoron, stark polare Lösungsmittel, z.B. Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon, Wasser, in Betracht.

Pulver-, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate, können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind z.B. Mineralerden, wie Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Attaclay, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie z.B. Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl,

Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver und andere feste Trägerstoffe.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,01 und 95 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 90 Gew.-% des Wirkstoffs. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90% bis 100%, vorzugsweise 95% bis 100% (nach NMR-Spektrum) eingesetzt.

Beispiele für Formulierungen sind:

10

I. 5 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden mit 95 Gew.-Teilen feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält auf diese Weise ein Stäubemittel, das 5 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.

15

II. 30 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden mit einer Mischung aus 92 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gew.-Teilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprüht wurde, innig vermischt. Man erhält auf diese Weise eine Aufbereitung des Wirkstoffs mit guter Haftfähigkeit (Wirkstoffgehalt 23 Gew.-%).

20

III. 10 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in einer Mischung gelöst, die aus 90 Gew.-Teilen Xylol, 6 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 2 Gew.-Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure und 2 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht (Wirkstoffgehalt 9 Gew.-%).

25

30

IV. 20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in einer Mischung gelöst, die aus 60 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 30 Gew.-Teilen Isobutanol, 5 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isooctylphenol und 5 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht (Wirkstoffgehalt 16 Gew.-%).

35

V. 80 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden mit 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Diisobutyl-naphthalin-alpha-sulfonsäure, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfit-Ablauge und 7 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen (Wirkstoffgehalt 80 Gew.-%).

40

45

- 5 VI. Man vermischt 90 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung mit 10 Gew.-Teilen N-Methyl- α -pyrrolidon und erhält eine Lösung, die zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet ist (Wirkstoffgehalt 90 Gew.-%).
- 10 VII. 20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in einer Mischung gelöst, die aus 40 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 30 Gew.-Teilen Isobutanol, 20 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isooctylphenol und 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gew.-Teilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.
- 15 VIII. 20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden mit 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Diisobutylnaphthalin- α -sulfonsäure, 17 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfit-Ablauge und 60 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen. Durch feines Verteilen der Mischung in 20000 Gew.-Teilen Wasser erhält man eine Spritzbrühe, die 0,1 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.
- 20
- 25 Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, z.B. in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern, Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln, Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.
- 35 Wäßrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Pasten oder netzbaren Pulvern (Spritzpulver, Öldispersionen) durch Zusatz von Wasser bereitete werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Substanzen als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-,
- 40 Dispergier- oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.

Die Wirkstoffkonzentrationen in den anwendungsfertigen Zubereitungen können in größeren Bereichen variiert werden. Im allgemeinen liegen sie zwischen 0,0001 und 10%, vorzugsweise zwischen 0,01 und 1%.

5

Die Wirkstoffe können auch mit gutem Erfolg im Ultra-Low-Volume-Verfahren (ULV) verwendet werden, wobei es möglich ist, Formulierungen mit mehr als 95 Gew.-% Wirkstoff oder sogar den Wirkstoff ohne Zusätze auszubringen.

10

Zu den Wirkstoffen können Öle verschiedenen Typs, Herbizide, Fungizide, andere Schädlingsbekämpfungsmittel, Bakterizide, gegebenenfalls auch erst unmittelbar vor der Anwendung (Tankmix), zugesetzt werden. Diese Mittel können zu den erfindungsgemäßen Mitteln im Gewichtsverhältnis 1:10 bis 10:1 zugemischt werden.

15

Die erfindungsgemäßen Mittel können in der Anwendungsform als Fungizide auch zusammen mit anderen Wirkstoffen vorliegen, der z.B. mit Herbiziden, Insektiziden, Wachstumsregulatoren, Fungiziden oder auch mit Düngemitteln. Beim Vermischen der Verbindungen I bzw. der sie enthaltenden Mittel in der Anwendungsform als Fungizide mit anderen Fungiziden erhält man in vielen Fällen eine Vergrößerung des fungiziden Wirkungsspektrums.

20

25 Die folgende Liste von Fungiziden, mit denen die erfindungsgemäßen Verbindungen gemeinsam angewendet werden können, soll die Kombinationsmöglichkeiten erläutern, nicht aber einschränken:

- Schwefel, Dithiocarbamate und deren Derivate, wie Ferridimethyldithiocarbamat, Zinkdimethyldithiocarbamat, Zinkethylenbis-
- 30 dithiocarbamat, Manganethylenbisdithiocarbamat, Mangan-Zinkethylen-diamin-bis-dithiocarbamat, Tetramethylthiuramdisulfide, Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N-ethylen-bis-dithiocarbamat), Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat), Zink-(N,N'-propylenbis-dithiocarbamat), N,N'-Polypropylen-
- 35 bis-(thiocarbamoyl)disulfid;
- Nitroderivate, wie Dinitro-(1-methylheptyl)-phenylcrotonat, 2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenyl-3,3-dimethylacrylat, 2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenyl-isopropylcarbonat, 5-Nitro-isophthalsäure-di-isopropylester;
- 40 • heterocyclische Substanzen, wie 2-Heptadecyl-2-imidazolin-acetat, 2-Chlor-N-(4'-chlor-biphenyl-2-yl)-nicotinamid, 2,4-Dichlor-6-(o-chloranilino)-s-triazin, O,O-Diethyl-phthalimidophosphonothioat, 5-Amino-1-[bis-(dimethylamino)-phosphinyl]-3-phenyl-1,2,4-triazol, 2,3-Dicyano-1,4-dithioanthrachinon,
- 45 2-Thio-1,3-dithiolo[4,5-b]chinoxalin, 1-(Butylcarbamoyle)-2-benzimidazol-carbaminsäuremethylester, 2-Methoxycarbonylamino-benzimidazol, 2-(Furyl-(2))-benzimidazol, 2-(Thiazolyl-(4))-benzi-

- midazol, N-(1,1,2,2-Tetrachlorethylthio)-tetrahydrophthalimid, N-Trichlormethylthio-tetrahydrophthalimid, N-Trichlormethylthio-phthalimid,
- N-Dichlorfluormethylthio-N',N'-dimethyl-N-phenyl-schwefelsäurediamid, 5-Ethoxy-3-trichlormethyl-1,2,3-thiadiazol, 2-Rhodanmethylthiobenzthiazol, 1,4-Dichlor-2,5-dimethoxybenzol, 4-(2-Chlorphenylhydrazono)-3-methyl-5-isoxazon, Pyridin-2-thio-1-oxid, 8-Hydroxychinolin bzw. dessen Kupfersalz, 2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin, 2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin-4,4-dioxid, 2-Methyl-5,6-dihydro-4H-pyran-3-carbonsäure-anilid, 2-Methyl-furan-3-carbonsäureanilid, 2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäureanilid, 2,4,5-Trimethyl-furan-3-carbonsäureanilid, 2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäurecyclohexylamid, N-Cyclohexyl-N-methoxy-2,5-dimethyl-furan-3-carbonsäureamid, 2-Methyl-benzoesäure-anilid, 2-Iod-benzoesäure-anilid, N-Formyl-N-morpholin-2,2,2-trichlorethylacetal, Piperazin-1,4-diylbis-1-(2,2,2-trichlorethyl)-formamid, 1-(3,4-Dichloranilino)-1-formylamino-2,2,2-trichlorethan, 2,6-Dimethyl-N-tridecyl-morpholin bzw. dessen Salze, 2,6-Dimethyl-N-cyclododecyl-morpholin bzw. dessen Salze, N-[3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-cis-2,6-dimethyl-morpholin, N-[3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-piperidin, 8-tert.-Butyl-1,4-dioxaspiro[4.5]decan-2-ylmethyl(ethyl)(propyl)amin, 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-ethyl-1,3-dioxolan-2-ylethyl]-1H-1,2,4-triazol, 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-n-propyl-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]-1H-1,2,4-triazol, N-(n-Propyl)-N-(2,4,6-trichlorphenoxyethyl)-N'-imidazol-yl-harnstoff, 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanon, 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanol, (2RS,3RS)-1-[3-(2-Chlorphenyl)-2-(4-fluorphenyl)-oxiran-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazol, (RS)-2-[2-(1-Chlorcyclopropyl)-3-(2-chlorphenyl)-2-hydroxypropyl]-2,4-dihydro-1,2,4-triazol-3-thion, α -(4-Chlorphenyl)- α -(1-cyclopropylethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol, α -(2-Chlorphenyl)- α -(4-chlorphenyl)-5-pyrimidin-methanol, 5-Butyl-2-dimethylamino-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidin, Bis-(p-chlorphenyl)-3-pyridinmethanol, 1,2-Bis-(3-ethoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol, 1,2-Bis-(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol,
- Strobilurine wie Methyl-E-methoxyimino-[α -(o-tolyloxy)-o-tolyl]acetat, Methyl-E-2-[2-[6-(2-cyanophenoxy)-pyrimidin-4-yloxy]-phenyl]-3-methoxyacrylat, Methyl-E-methoxyimino-[α -(2-phenoxyphenyl)]-acetamid, Methyl-E-methoxyimino-[α -(2,5-dimethylphenoxy)-o-tolyl]-acetamid, Methyl-E-2-[2-[2-trifluormethylpyridyl-6-]oxymethyl]-phenyl]3-methoxyacrylat, (E,E)-Metho-

- ximino-{2-[1-(3-trifluormethylphenyl)-ethylidenaminoxymethyl]-phenyl}-essigsäuremethylester, Methyl-N-(2-{[1-(4-chlorphenyl)-1H-pyrazol-3-yl]oxymethyl}-phenyl)N-methoxy-carbammat,
- Anilinopyrimidine wie N-(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl)-anilin,
- 5 N-[4-Methyl-6-(1-propinyl)-pyrimidin-2-yl]-anilin, N-[4-Methyl-6-cyclopropyl-pyrimidin-2-yl]-anilin,
- Phenylpyrrole wie 4-(2,2-Difluor-1,3-benzodioxol-4-yl)-pyrrol-3-carbonitril,
 - Zimtsäureamide wie 3-(4-Chlorphenyl)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-acrylsäuremorpholid und 3-(4-Fluorphenyl)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-acrylsäuremorpholid,
- 10 sowie verschiedene Fungizide, wie Dodecylguanidinacetat, 1-(3-Brom-6-methoxy-2-methyl-phenyl)-1-(2,3,4-trimethoxy-6-methyl-phenyl)-methanon, 3-[3-(3,5-Dimethyl-2-oxycyclohexyl)-2-hydroxyethyl]-glutarimid, Hexachlorbenzol, DL-Methyl-N-(2,6-dimethyl-phenyl)-N-furoyl(2)-alaninat, DL-N-(2,6-Dimethyl-phenyl)-N-(2'-methoxyacetyl)-alanin-methyl-ester, N-(2,6-Dimethyl-phenyl)-N-chloracetyl-D,L-2-aminobutyrolacton, DL-N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-(phenylacetyl)-alaninmethylester, 5-Methyl-5-vinyl-3-(3,5-dichlorphenyl)-2,4-dioxo-1,3-oxazolidin, 3-(3,5-Dichlorphenyl)-5-methyl-5-methoxymethyl-1,3-oxazolidin- 2,4-dion, 3-(3,5-Dichlorphenyl)-1-isopropylcarbamoylhydantoin, N-(3,5-Dichlorphenyl)-1,2-dimethylcyclopropan-1,2-dicarbonensäureimid, 2-Cyano-[N-(ethylaminocarbo-nyl)-2-methoximino]-acetamid,
- 25 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-pen-tyl]-1H-1,2,4-triazol, 2,4-Difluor-a-(1H-1,2,4-triazolyl-1-methyl)-benzhydrylalkohol, N-(3-Chlor-2,6-dinitro-4-trifluormethyl-phenyl)-5-trifluormethyl-3-chlor-2-aminopyridin, 1-((bis-(4-Fluorphenyl)-methylsilyl)-methyl)-1H-1,2,4-triazol, 5-Chlor-2-cyano-4-p-tolyl-imidazol-1-sulfonsäuredimethylamid, 3,5-Dichlor-N-(3-chlor-1-ethyl-1-methyl-2-oxo-propyl)-4-methyl-benzamid, Isopropyl-2-methyl-1-[(1-p-tolyloethyl)carbamoyl]-(S)-propylcarbammat, [(S)-1-[(1R)-1-(6-Fluor-1,3-benzothiazol-2-yl)ethyl]carbamoyl]-2-methylpropyl]carbaminsäure, 6-Iod-2-propoxy-3-propyl-
- 30 chinazolin-4(3H)-on.
- 35

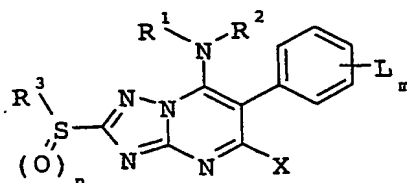
2-Thio-substituierte Triazolopyrimidine, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Bekämpfung von Schadpilzen sowie sie enthaltende Mittel

5

Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft 2-thio-substituierte Triazolopyrimidine der Formel I,

10



I

15

in die Substituenten folgende Bedeutung haben:

L Halogen, Cyano, Nitro, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Halogenalkyl, Halogenalkenyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Halogenalkoxy oder -C(=O)-A; A Wasserstoff, Hydroxy, Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylamino oder Dialkylamino;

20

m 0 oder 1, 2, 3, 4 oder 5; n 0, 1 oder 2;

25 x Cyano, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy oder Halogenalkoxy;

R¹, R² Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Cycloalkyl, Halogenocycloalkyl, Alkenyl, Alkadienyl, Halogenalkenyl, Cycloalkenyl, Alkynyl, Halogenalkynyl oder Cycloalkynyl, Phenyl, Naphthyl, oder ein fünf- bis zehngliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S, R¹ und R² können auch zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring bilden, der durch ein Atom aus der Gruppe O, N und S unterbrochen sein;

30

35

wobei R¹ und/oder R² gemäß der Beschreibung substituiert sein können;

40

R³ Wasserstoff, Hydroxy, Alkyl, Alkenyl oder -C(=O)-A.;

Verfahren und Zwischenprodukte zur Herstellung dieser Verbindungen, sie enthaltende Mittel sowie ihre Verwendung zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Schadpilzen.

45